

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-226573

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/52

C 0 4 B 35/54

B

41/85

41/85

G

C 0 9 K 3/10

C 0 9 K 3/10

Q

F 0 2 F 11/00

F 0 2 F 11/00

N

F 1 6 J 15/10

F 1 6 J 15/10

W

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-46912

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月17日

(71) 出願人 000125934

株式会社いすゞセラミックス研究所

神奈川県藤沢市土棚8番地

(72) 発明者 北 英紀

神奈川県藤沢市辻堂6389-106

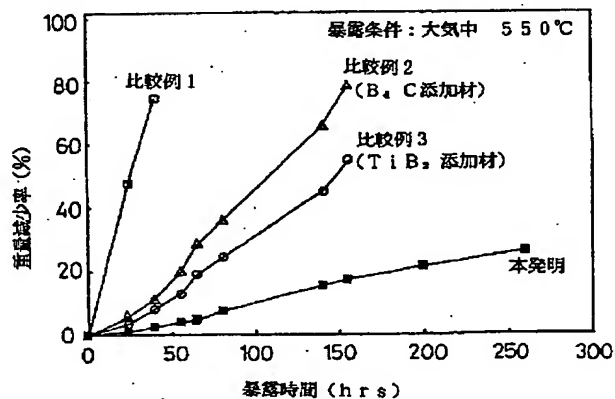
(74) 代理人 弁理士 尾仲 一宗 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐酸化性グラファイト部材

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、磷酸処理を施し、耐酸化性を向上させた耐酸化性グラファイト部材を提供する。

【解決手段】 この耐酸化性グラファイト部材は、グラファイトの結晶構造を構成するカーボン原子のうち一部の原子が、P及びCa, Mg, Na, Kの元素群の少なくとも1種の元素の原子と結合しているものであり、そのかさ密度が1.20~1.65の範囲にある。グラファイトの磷酸処理は、適量のエタノールを添加した磷酸カルシウム水溶液にグラファイト成形体を浸漬することによって達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 グラファイトの結晶構造を構成するカーボンの原子のうちの一部の原子に、P及びCa, Mg, Na, Kの元素群の少なくとも1種の元素の原子が結合していることから成る耐酸化性グラファイト部材。

【請求項2】 かさ密度が1.20~1.65の範囲内にあることから成る請求項1に記載の耐酸化性グラファイト部材。

【請求項3】 前記カーボンの原子へのP及び前記元素の原子の結合は、適量のエタノールが添加された磷酸カルシウム水溶液にグラファイト成形体を浸漬することによって達成できることから成る請求項1又は2に記載の耐酸化性グラファイト部材。

【請求項4】 前記カーボン原子へのP及び前記元素の原子の結合は、適量のエタノールが添加された磷酸マグネシウム水溶液にグラファイト成形体を浸漬することによって達成できることから成る請求項1又は2に記載の耐酸化性グラファイト部材。

【請求項5】 エンジン部品等に組み込まれて使用されるグラファイトガスケットとして適用できることから成る請求項1~4のいずれか1項に記載の耐酸化性グラファイト部材。

【請求項6】 物体を保護するためのグラファイトシートとして適用できることから成る請求項1~4のいずれか1項に記載の耐酸化性グラファイト部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、内燃機関等の部品間における取付対向面間に配置して流体シールを行うことができるグラファイトガスケット、種々の物体を保護するためのグラファイトシート等に適用できる耐酸化性グラファイト部材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のガスケットとして、耐酸化性グラファイト部材が知られている。耐酸化性グラファイト部材として、耐酸化性を向上させるため、B₄C或いはTiB₂を添加した耐酸化性グラファイト部材が知られている。黒鉛即ちグラファイトは、種々のシートとして利用されている。

【0003】例えば、特公平2-40240号公報には、グラファイトを用いたシートが開示されている。該シートは、可撓性膨張黒鉛シートの片面又は両面に金属箔を接着したものであり、電磁波エネルギーを反射し、吸収して伝播を防止したり、減衰することができるものである。また、特開平2-39933号公報には、膨張黒鉛複合シートが開示されている。該膨張黒鉛複合シートは、可撓性を有するシートの両面又は片面にゴム系樹脂系接着剤、又は膨張黒鉛、黒鉛、カーボンブラック、フェライトのうちの一種又は二種以上の粉末を配合分散させた接着剤を塗布し、該接着剤層に膨張黒鉛シートを

重ねて接着し、他方の面に離型紙を貼着したものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、B₄C或いはTiB₂を添加した耐酸化性グラファイト部材は、耐酸化性をある程度向上させることができるが、その程度は、燃焼ガスに晒される領域で使用される場合に、十分なものとはいえないものであった。

【0005】

10 【課題を解決するための手段】この発明の目的は、上記の課題を解決することであり、所定の密度を有する構造に予備成形した成形体に磷酸カルシウムや磷酸マグネシウム等の水溶液を含浸させ、窒素ガス雰囲気中で熱処理して作製し、例えば、グラファイトガスケットの耐酸化性及び耐熱性を向上させた耐酸化性グラファイト部材を提供することである。

20 【0006】この発明は、グラファイトの結晶構造を構成するカーボンの原子のうちの一部の原子に、P及びCa, Mg, Na, Kの元素群の少なくとも1種の元素の原子が結合していることから成る耐酸化性グラファイト部材に関する。

【0007】また、この耐酸化性グラファイト部材は、かさ密度が1.20~1.65の範囲内にあることから成るものである。

【0008】また、この耐酸化性グラファイト部材では、前記カーボンの原子へのP及び前記元素の原子の結合は、適量のエタノールが添加された磷酸カルシウム水溶液にグラファイト成形体を浸漬することによって達成できるものである。

30 【0009】また、この耐酸化性グラファイト部材では、前記カーボン原子へのP及び前記元素の原子の結合は、適量のエタノールが添加された磷酸マグネシウム水溶液にグラファイト成形体を浸漬することによって達成できるものである。

【0010】また、この耐酸化性グラファイト部材は、エンジン部品等に組み込まれて使用されるグラファイトガスケットとして適用できるものである。

【0011】また、この耐酸化性グラファイト部材は、物体を保護するためのグラファイトシートとして適用できるものである。

40 【0012】この発明による耐酸化性グラファイト部材は、上記のように、カーボン原子の活性点にCa-P-Oを結合させたので、外部の酸素原子がカーボン原子の活性点に結合し難くなり、耐酸化性が飛躍的に向上すると共に、耐熱性も向上する。即ち、グラファイトの酸化は、グラファイトを構成するカーボン原子のうち、端部にある原子は結合手〔価電子（結合電子）〕が不飽和状態になって活性点となり、そこに外部の酸素が結合すると、酸化が進行する現象となっている。

50 【0013】また、適量のエタノールを添加した磷酸カ

ルシウム水溶液にグラファイト成形体を浸漬することによって、前記カーボン原子のうち一部の原子に、P及び前記元素の原子を結合させたので、含浸時にグラファイト成形体への浸透性が高まり、シール材としての適正なかさ密度を確保できる。この耐酸化性グラファイト部材は、固体潤滑材としてのグラファイト粉末と磷酸カルシウムを反応させることによって耐酸化性を向上させたものであるから、グラファイトガスケットや物体の保護のためのアパーとして適用すると、好ましいものである。

【0014】

【発明の実施の態様】以下、図面を参照して、この発明による耐酸化性グラファイト部材の実施例を説明する。図1はこの発明による耐酸化性グラファイト部材と従来のガスケットとの暴露時間に伴う重量減少率を示すグラフである。

【0015】この耐酸化性グラファイト部材は、適量のエタノールを添加した磷酸カルシウム水溶液にグラファイト成形体を浸漬することによって、グラファイトの結晶構造を構成するカーボン原子のうち一部の原子が、P及びCa、Mg、Na、Kの元素群の少なくとも1種の元素の原子と結合し、しかも、グラファイト部材のかさ密度が1.20～1.65の範囲となる構造を得ることができる。

【0016】この耐酸化性グラファイト部材は、従来のグラファイトよりも耐酸化性が向上すると共に、耐熱性が向上したものである。従って、このグラファイト部材は、適用技術分野の特性に応じて適合するように形状や構造を形成することにより、適用できる。この耐酸化性グラファイト部材は、例えば、エンジン部品等に組み込まれて使用されるグラファイトガスケットとして適用できると共に、各種の装置、部品等の物体を保護するためのカバーとしてのグラファイトシートとして適用することができる。

【0017】【実施例1】まず、発泡グラファイト粉末を加圧し、外径120mm、内径112mm、厚さ2mmのリング状の成形体に成形した。グラファイト粉末から成る成形体を、ピストンのクラウン部とスカート部との合わせ面にガスケットを嵌装するために設けられたV字状の溝と同様の形状であるV字状溝を設けた成形型の溝内に入れ、所定の圧力、例えば、0.1～1.0トンを加えて予備成形した。次に、磷酸カルシウムの30wt%水溶液内に浸し、減圧することによって前記成形体の内部にまで上記溶液を浸透させた。その後、溶液槽から取り出し、乾燥炉中で水分を蒸発させた。次いで、磷酸カルシウムを含浸した成形体を、焼成炉に入れ、1気圧の窒素雰囲気中で、最高800℃まで加熱し、炉冷した後、焼成炉から焼成体即ち耐酸化性グラファイト部材（以下、本発明品という）を取り出した。

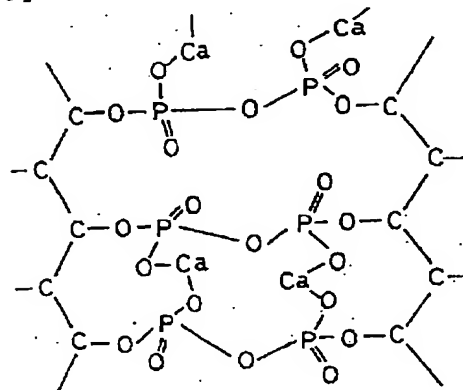
【0018】比較のため、比較例1、比較例2及び比較例3の3種の耐酸化性グラファイト部材を作製した。比

較例1は、実施例1と同様の原料粉末、即ち、発泡グラファイト粉末を用いて作製した耐酸化性グラファイト部材である。比較例2は、B₄Cを添加材として添加した発泡グラファイト粉末を用いて作製した耐酸化性グラファイト部材である。比較例3は、TiB₂を添加材として添加した発泡グラファイト粉末を用いて作製した耐酸化性グラファイト部材である。

【0019】本発明品の特性を試験するため、本発明品を大気中550℃の雰囲気での暴露に伴う重量変化を測定した。同様に、比較例1、比較例2及び比較例3についても、大気中550℃の雰囲気での暴露に伴う重量変化を測定した。その結果を、図1のグラフに示す。図1に示すように、磷酸カルシウム処理した本発明品は、経過時間150時間では重量減少率は20%以下であり、経過時間250時間では重量減少率は25%程度であった。しかしながら、比較例1は、経過時間40時間で重量減少率が75%以上になり、比較例2は、経過時間150時間で重量減少率が80%程度になり、また、比較例3は、経過時間150時間で重量減少率が50%以上になった。即ち、本発明品は、各比較品に比較して、重量減少が大幅に少なく、耐酸化性に優れていることが分かった。

【0020】磷酸カルシウム処理を施した耐酸化性グラファイト部材について、フーリエ赤外線分光装置（FT-IR）を用いて、その原子の結合状態を調査した。その結果、耐酸化性グラファイト部材が、化1に示すような結晶構造を有していたことが分かった。化1は、耐酸化性グラファイト部材の材料の分析結果から測定された結合状態の結晶構造を示す構造式である。

【化1】



【0021】化1における構造式において、価標（結合標）で示すように、グラファイトのうち、端部にあるカーボンの原子にP、Ca、Oの原子が結合していることが判明した。このことより、磷酸カルシウム処理を施した耐酸化性グラファイト部材は、カーボン原子の活性点にP、Ca、O等の原子が結合したため、その部分に外

部の酸素の原子が付き難くなり、耐酸化性が向上したものと推測できる。

【0022】また、発泡グラファイト粉末の素材の密度を変えて、耐酸化性グラファイト部材を作製した。この実施例では、耐酸化性グラファイト部材をグラファイト*

*ガスケットとして作製した。各グラファイトガスケットについて、磷酸処理後の密度を測定すると共に、シール性を試験した。その結果を、表1に示す。表1は、ガスケットの密度に対するシール性を示す図表である。

【表1】

耐酸化性グラファイト部材をグラファイトガスケットに作製した場合の適正密度の試験

素材の密度 (g/cm^3)	磷酸処理後の密度 (g/cm^3)	シール性及び保形性 (グラファイトガスケット)
1.05	1.15	保形性不良
1.1	1.2	シール性及び保形性良好
1.15	1.25	シール性及び保形性良好
1.3	1.43	シール性及び保形性良好
1.4	1.55	シール性及び保形性良好
1.5	1.65	シール性及び保形性良好
1.6	1.72	ガスのリーク発生
1.7	1.82	ガスのリーク発生

【0023】表1に示すように、耐酸化性グラファイト部材のグラファイトガスケットは、磷酸処理により、密度が向上し、素材の密度に対して0.1~0.2 g/cm^3 程度高い値になった。また、磷酸処理後のグラファイトガスケットの密度は、1.2 g/cm^3 以下では反力が不十分であり、また、1.65 g/cm^3 を越えると、加工時にキャビティが埋まらずに、シール性が低下するという問題が生じた。

【0024】【実施例2】磷酸カルシウムの水溶液の代わりに磷酸マグネシウムの水溶液を使用し、実施例1と同様の工程によって耐酸化性グラファイト部材を作製した。磷酸マグネシウム処理の耐酸化性グラファイト部材について、実施例1と同様の評価試験を行ったところ、実施例1と同様の結果を得ることができることを確認した。

【0025】

【発明の効果】この発明による耐酸化性グラファイト部

材は、上記のように構成したので、結晶構造が安定し、耐酸化性が向上し、燃焼ガス等に晒される雰囲気中使用されても、グラファイトが破壊されることがなく、耐久性を向上させることができる。この耐酸化性グラファイト部材は、グラファイトガスケットに構成した場合には、余り耐熱性を要求されない領域、例えば、ピストンを構成するピストンヘッドとピストンスカートとの対向面間のようなエンジン部品間に介在させるガスケットとして使用でき、或いは、圧縮機、ポンプ等に適用されるガスケットとして適用して好ましいものである。また、耐酸化性グラファイト部材は、グラファイトシートに構成した場合には、各種装置や部品の物体を保護するためのカバーとして適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による耐酸化性グラファイト部材と従来のグラファイトとの暴露時間に伴う重量減少率を示すグラフである。

【図1】

